

## 時間領域における多光子分光法及び強いレーザー場中の分子動力学に関する理論的研究

著者	野村 泰志
号	1165
発行年	1990
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/25089">http://hdl.handle.net/10097/25089</a>

氏名・（本籍）	の 野 むら 村 やす 泰 し 志
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理博第 1 1 6 5 号
学位授与年月日	平 成 2 年 3 月 28 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研 究 科 専 攻	東北大学大学院理学研究科 （博士課程）化学第二専攻
学 位 論 文 題 目	時間領域における多光子分光法及び強いレーザ場中の分子動力学に関する理論的研究
論文審査委員	（主査） 教 授 安 積 徹 教 授 阿 部 武 弘 教 授 伊 藤 光 男 助 教 授 藤 村 勇 一

## 論 文 目 次

第 1 章	序論
第 2 章	時間分解共鳴多光子遷移に対する摂動論的密度行列法
第 3 章	ピラジン $S_1$ の動力学（特に速い decay 成分の解釈について）
第 4 章	インコヒーレント光による超高速時間分解分光に関する理論
第 5 章	Dressed state 法による強いレーザ場中の分子動力学の考察
第 6 章	総 括

# 論文内容要旨

## 第1章 序論

レーザ光は、その特性（単色性、高光子密度、コヒーレンス等）により、分子分光における分解能を向上させ、多光子遷移分光や四光波混合のようなコヒーレンス分光等、従来は困難であった分光を可能にした。

レーザの短パルス化技術は、現在、フェムト秒領域にまで及んでおり、detector の時間分解能を必要としない pump-probe 法により、分子励起状態の時間発展をフェムト秒領域において観測する事を可能にしている。

そのようなフェムト秒更にはアト秒領域における超短時間分解分光は、超短パルスによってのみ可能であるばかりでなく、非常に短い相関時間を持つインコヒーレント光によっても成される事が報告されている。

そこで、本研究では、共鳴多光子遷移に対して、摂動論的なアプローチにより、その遷移確率を定式化し、主に、その時間分解シグナルについての議論を行った（第2章）。次に、その結果を用いて、ピラジンの  $S_1$  状態における速い decay の原因を明らかにした（第3章）。最近の超短時間領域における分光のトピックスであるインコヒーレント光を用いた pump-probe 時間分解法についても、その時間分解シグナルを第2章の理論を用いて導出し、シグナルに現れる分子コヒーレンスを明らかにした（第4章）。

レーザを分光のみならず、化学反応の制御にも用いようとする試みも最近成されている。そこで、第5章において、レーザ場の光子統計性を考慮した dressed state 法により、レーザ場中の分子を記述し、三準位の IVR (Intramolecular vibrational energy redistribution) モデル系に対して、多モードレーザにより IVR が抑制される事を示した。

## 第2章 時間分解共鳴多光子遷移に対する摂動論的密度行列法

### §.2-0 序

多光子遷移に対する理論における摂動論的密度行列法の意味づけと、§. 2-1~3への導入を行った。

### §.2-1 一般的手順

摂動論的密度行列法を用いた、一般的な  $n$  光子遷移に関する、遷移確率の導出手順を示し、その表式を求めた。

### §.2-2 二光子過程

多光子遷移の中で最も単純な系である二光子吸収 (§.2-2-1) と共鳴散乱 (§.2-2-2) に対して、§.2-1で得られた表式を適用し、二光子遷移に寄与する光学過程を分類して、その意味づけを行った。次に、時間分解シグナルを導出し、励起中間状態のコヒーレンスが、シグナルに反映されることを見出した。更に、いくつかのパラメータに対するシグナルのモデル計算を行

い、それらのパラメータとシグナルとの関係について議論した。

### §.2-3 三光子過程

三光子過程の2つの例、(I)三光子吸収と、(II)IDSRS (Ionization detected stimulated Raman scattering) について、§.2-2と同様の議論を行った。但し、三光子過程においては、中間状態として、2つの異った電子状態を経由し、pump-probe 時間分解法の場合には、そのうち一方の中間状態コヒーレンスの時間発展がシグナルに現れるが、ここでは、特に、もう一方の中間状態のシグナルに対する影響について議論した。

## 第3章 ピラジン $S_1$ の動力学 (特に速い decay 成分の解釈について)

### §.3-0 序

ピラジン  $S_1$  状態についての、周波数領域における超高分解能 M.E. (Molecular eigenstate) スペクトルや、時間領域における、けい光の decay 及び pump-probe 共鳴三光子イオン化シグナル等、これまで成されて来た。ピラジン  $S_1$  状態についての実験結果をまとめた。その時間分解シグナルには、100ps 程度の速い decay 成分が含まれているが、その原因については、①分子内 dephasing の立場から説明しようとする説と② Raman 的過程の寄与であるとする説があった。ここでは、第2章で展開した理論をピラジン  $S_1(0-0)$  の P(1)枝の M.E. に対して適用し、速い decay の原因を以下のように明らかにした。

### §.3-1 Molecular eigenstates

M.E. スペクトルの解析が詳しく行われている、ピラジン  $S_1(0-0)$  の P(1)枝に属する12個の M.E. は  $S_1$  状態の1つの singlet  $|s\rangle$  と、その付近にある11個の triplet  $\{|l\rangle\}$  のスピン-軌道相互作用により作られる固有状態であり、 $|s\rangle$  と  $\{|l\rangle\}$  の線型結合で表わされ、その係数も求められている。ここでは、その係数を示した。

### §.3-2 ピラジン $S_1(v=0, J=0, k=0)$ の decay

ピラジン  $S_1(0-0)$  の P(1)枝に属する M.E. を経由する pump-probe 時間分解イオン化シグナルを、第2章で展開した理論を適用して計算した。§.3-1で示した、M.E. の展開係数は、遷移双極子モーメントの評価の為に用いた。イオン化シグナルを考える際には、けい光の場合とは異なり、中間状態における triplet 成分からのイオン化をも考慮する必要があるので、それに対する議論を行った。

得られたシグナルのモデル計算によって、速い decay 成分の原因は、パルス励起により生成した  $|s\rangle$  状態から全ての  $|l\rangle$  状態に、一斉にエネルギーが流れる事によって  $|s\rangle$  成分が急激に減少する分子内 dephasing である事を明らかにした。

## 第4章 インコヒーレント光による超高速時間分解分光に関する理論

### §.4-0 序

インコヒーレント光を用いた超短時間分解分光法の長所を挙げ、いくつかの実験例を紹介し、

この章で行った理論構築の目的を述べた。

#### §.4-1 インコヒーレント光を用いた時間分解の概念

インコヒーレント光の特長を、コヒーレント光と比較して示し、その特長を反映するモデルとして、パルス列モデルを導入した。そのパルス列モデルによって pump-probe パルス系を表現し、インコヒーレント光を用いた時間分解の概念を述べた。

#### §.4-2 インコヒーレント光を用いた pump-probe 時間分解二光子遷移シグナルの定式化

pump-probe 時間分解法における最も基本的な系である二光子遷移の系に対するインコヒーレント光を用いた時間分解で得られるシグナルを、第2章で示した摂動論的密度行列法を用いて定式化した。その際、入射光の位相ゆらぎを Gauss 過程に従うものと仮定し、得られるシグナルを、入射の相関に注目し、① one-beam term, ② uncorrelated term, ③ correlated term, ④ field frequency beat term の4つに分類して、そのそれぞれの意味を明らかにした。

更に、分子系の dephasing に Markoff 近似を採用し、入射光の周波数広がり Lorentz 型とした定常光に対するシグナルを解析的に計算し、シグナルに含まれる分子コヒーレンスを明らかにした。

#### §.4-3 シグナルに現れる分子ダイナミクスのパルス列モデルによる解釈

時間分解シグナルに現れる分子コヒーレンスの時間発展の発現機構を、Feynman diagram (分子コヒーレンスの時間発展を摂動論的に表現した模式図) と、パルス列モデルを用いて明らかにし、通常の (コヒーレントなパルス光を用いた) 時間分解法では存在しない分子コヒーレンスの時間発展がシグナルに現れることを示した。そのコヒーレンスは、pump 過程と probe 過程が互いに相関する為に生じる事も明らかにした。

#### §.4-4 結果と考察

いくつかのモデル計算により、シグナルに対して大きな寄与をする分子コヒーレンスと、そのコヒーレンスを含む光学過程を明らかにした。

最近、Albrecht らによって観測された、入射光の周波数程度の激しい振動を含んだ超短時間分解シグナルを紹介し、シミュレーションを試み、議論を行った。

#### §.4-5 まとめ

第4章の内容をまとめるとともに、インコヒーレント光を用いた時間分解法を実際に適用する上での問題点を挙げ、この方法の適用可能な系について議論した。

### 第5章 Dressed state 法による強いレーザ場中の分子動力学的考察

#### §.5-0 序

レーザによる分子動力学制御の試みをいくつか紹介し、レーザ場中の分子を考える際には、光子統計効果を考慮した dressed state 法を用いる必要があることを述べた。

#### §.5-1 強いレーザ場中の分子の記述

1 モードレーザ場中の三準位分子の時間発展を dressed state 法により記述した。

### §.5-2 レーザ場中の分子の時間発展に及ぼす光子統計効果

光子統計効果を考えねばならない現象の1つとして LIRF (laser induced resonance fluorescence) を挙げ、その効果を考慮する必要性を述べる。更に、§.5-1 で得られた表式を用いて、分子状態 population の時間発展のモデル計算を行い、光子統計効果により、“beat-localization” という、擬似定常状態が出現する現象を示し、その発現機構を明らかにした。

### §.5-3 レーザ場による分子動力学制御の可能性

レーザ場による分子動力学制御の可能性を示す例として、2 モードレーザー三準位分子系を考え、用いるレーザの諸条件（周波数、光子統計性等）によっては IVR が抑制され得る事を示した。

### §.5-4 まとめ

第5章の内容をまとめて述べた。

## 第6章 総括

各章で得られた結果をまとめた。

## 論文審査の結果の要旨

本論文では、極超短時間内に起こる分子内、分子間エネルギー移動、緩和の測定手段として、最近開発された時間分解多光子分光法の理論構築、及び、化学反応制御の一方法として期待される強いレーザ場中での分子動力学の機構を解明する事を研究目的としている。

第1章の序論に続き、第2章では、分子の時間分解共鳴多光子遷移確率の定式化を摂動論的密度行列法を用いて行い、共鳴電子状態の回転・振動状態間コヒーレンスが、pump-probe 時間分解多光子イオン化スペクトルにどの様に現れるかを明らかにした。第3章では、前章で定式化されたスペクトル表式を用いて、ピラジン  $S_1$  励起状態を経由する時間分解二光子イオン化スペクトルの解析を行い、この分子のスペクトルに特有な二重減衰機構を解明した。速く減衰するスペクトル成分は、 $S_1$  状態の分子内位相緩和に由来するものである事を理論的に示した。第4章では、安価な極超短時間分解分子分光法として注目されているインコヒーレント光を用いる時間分解多光子遷移スペクトル表式の定式化を行い、Liouville 空間 Feynman ダイアグラムによる遷移機構の解析を述べている。コヒーレント光励起の場合と比較して、インコヒーレント光による pump-probe 分解法では、pump-probe 過程の光の相関に応答する分子状態コヒーレンスが検出される事を明らかにした。Albrecht (米国, コーネル大) グループが最近行ったクマリン色素溶液の数十アト秒時間分解二光子励起スペクトル解析に本理論を適用し、この極超短時間緩和機構を論じた。第5章では、強いレーザ場の特性である光子の統計性を考慮した photon-dressed state 法を用いて、分子動力学理論を展開し、分子の状態密度の時間発展に光子場の統計性に由来する “beat-localization” 現象が生じる事を、シミュレーションにより、はじめて明らかにした。強い多モードレーザにより分子内振動緩和がいかに関与されるか、レーザ分子振動相互作用機構に対する詳細な検討を行いレーザによる化学反応制御の基礎理論を確立した。

以上、本論文は、著者が今後自立して研究活動を行うに必要な研究能力と学識を有することを示している。よって、野村泰志提出の論文は、理学博士の学位論文として合格と認める。